

BEST AVAILABLE COPY

1988:592455 Document No. 109:192455 Preparation of dimensionally stable fire-, insect-, and decay-resistant wood by impregnation and precipitation of zinc compounds. Usui, Hiroaki; Hirao, Shozo; Ota, Yoshihiro; Nakai, Takashi; Ishikawa, Hiroyuki (Matsushita Electric Works, Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63159006 A2 19880701 Showa, 6 pp. (Japanese). CODEN: JKXXAF. APPLICATION: JP 1986-306723 19861223.

AB Title wood is prepd. by impregnation with a soln. contg. Zn^{2+} and optionally other cations, and impregnation with another soln. that reacts with those cations to form insol. fire-resistant inorg. compds. in either order. Beechwood veneer sheets 2 mm thick were soaked in H_2O at 20-30 mm Hg for 24 h, impregnated with 5.0M aq. $ZnCl_2$ at 50.degree. for 24 h, rinsed, then impregnated with a soln. of 9.0M $(NH_4)_2HPO_4$ and 3.0M H_3BO_3 at 50.degree. for 24 h, rinsed with H_2O , and dried to give wood with pptd. preservative content (W: based on dry wood) 74%, which showed wet/dry dimensional change redn. (R; vs. untreated wood) 58%, and better resistance to fire, insects, and decay than wood treated similarly using $CaCl_2$ 3.0, $(NH_4)_2PO_4$ 3.0, and H_3BO_3 2.0M, which showed W 59% and R 38%, and whose appearance was impaired by pptd. material on its surfaces.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BEST AVAILABLE COPY

Preparation of dimensionally stable fire-, insect-, and decay-resistant wood by
impregnation and precipitation of zinc compounds. [Japanese]
Matsushita Electric Works Ltd. ⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開

⑩ 公開特許公報(A) 昭63-159006

⑫ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和63年(1988)7月1日
B 27 K 3/02 B B C C-6754-2B
B B A A-6754-2B
B B B 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

JF 63, 159, 006

⑭ 発明の名称 改質木材の製法

⑮ 特 願 昭61-306723

⑯ 出 願 昭61(1986)12月23日

⑰ 発 明 者	碓 水	宏 明	大阪府門真市大字門真1048番地	松下電工株式会社内
⑰ 発 明 者	平 尾	正 三	大阪府門真市大字門真1048番地	松下電工株式会社内
⑰ 発 明 者	太 田	義 弘	大阪府門真市大字門真1048番地	松下電工株式会社内
⑰ 発 明 者	中 井	隆	大阪府門真市大字門真1048番地	松下電工株式会社内
⑰ 発 明 者	石 川	博 之	大阪府門真市大字門真1048番地	松下電工株式会社内
⑰ 出 願 人	松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地			
⑰ 代 理 人	弁理士 松本 武彦			

明 細 書

1. 発明の名称

改質木材の製法

2. 特許請求の範囲

(1) 混合することにより不溶性不燃性無機物を生じさせるカチオン含有処理液とアニオン含有処理液の組み合わせのうちの一方を木材に含浸させたのち、他方を木材に含浸させることにより、木材組織内に不溶性不燃性無機物を定着させる改質木材の製法であって、前記カチオン含有処理液が少なくともZnカチオンを含むことを特徴とする改質木材の製法。

(2) カチオン含有処理液が、Mg、Al、CaおよびBaカチオンからなる群の中から選ばれた少なくとも1種をZnカチオンとともに含み、アニオン含有処理液が、CO₃、SO₄、PO₄、BO₃およびOHアニオンからなる群の中から選ばれた少なくとも1種を含む特許請求の範囲第1項記載の改質木材の製法。

(3) 後に含浸させる処理液の不溶性不燃性無機

物の生成に関与するイオンのモル濃度が、先に含浸させる処理液の不溶性不燃性無機物の生成に関与するイオンのモル濃度の1.5倍以上である特許請求の範囲第1項または第2項記載の改質木材の製法。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

この発明は、建材等として用いられる改質木材の製法に関する。

(背景技術)

寸法安定性、難燃性(防火性)、防霉・防虫性を木材に付与して改質木材を得る方法として、木材中で水溶性の無機物イオン同志の反応を行い、水に不溶性かつ不燃性の無機物を生成させる方法が開発されている。

つぎに、木材の難燃化処理、防霉・防虫処理および寸法安定化処理について説明する。

木材の難燃化処理法は種々あるが、難燃化のメカニズムから分類すると、大体、つぎのように分けられる。

- (a) 無機物による被覆
- (b) 炭化促進
- (c) 発火燃焼における連鎖反応の阻害
- (d) 不燃性ガスの発生
- (e) 分解・結晶水放出による吸熱
- (f) 発泡層による断熱

木材中に不溶性不燃性無機物を含ませれば、前記(a)のほか、無機物の種類によっては、(b)および(c)等のメカニズムによる効果も併せて期待できる。しかも、不溶性不燃性無機物は、木材から溶け出す恐れが少ないので効果が薄れる恐れも少ない。

(a)、(b)および(c)のメカニズムについて、つぎに詳しく説明する。(a)の無機物による被覆は、たとえば、可燃性の材料であっても、不燃性の無機物と適当な配合比で混合すれば、難燃化するということである。たとえば、従来知られている木片セメント板は、可燃性木材を不燃性のセメントと約1対1の重量配合比で混合し、板状に成形したものであって、JISで準不燃材料として認められ

ている。(b)の炭化促進はつぎのようなメカニズムである。木材は、加熱されると熱分解して可燃性ガスを発生し、これが発火燃焼するわけであるが、リン酸あるいはホウ酸が存在すると木材の熱分解すなわち炭化が促進される。こうして形成された炭化層が断熱層として作用し、難燃効果が生じる。したがって、不溶性不燃性無機物がリン酸成分あるいはホウ酸成分を含む場合は、このメカニズムによる難燃効果が得られる。(c)は、炎中のラジカル的な酸化反応において、ハロゲンが連鎖移動剤として作用する結果、酸化反応が阻害されて難燃効果が生じるというメカニズムである。したがって、不溶性不燃性無機物がハロゲンを含んでおれば、このメカニズムによる難燃効果が得られる。

つぎに、木材の防霉・防虫化について説明する。菌類が木材を腐敗させる際、まず、菌糸が木材内腔中へ侵入することが不可欠である。しかし、木材内腔中に異物が存在すると菌糸が侵入できず、結果的に腐敗されにくくなる。木材内腔中の異

物は、特に防霉効果のある薬剤である必要は無く、菌類の養分になるもので無ければ、何であってもしよい。防虫についても防霉と同じであるが、防虫効果のある薬剤を用いるのが好ましい。そのようなものとしては、たとえば、虫について消化性の悪い薬剤、消化しない薬剤あるいは忌避作用のある薬剤があげられる。したがって、不溶性不燃性無機物を木材内腔中に含ませれば、木材の防霉・防虫性を向上させうる。

さらに、木材の寸法安定化について説明する。木材を水で膨潤させておき、木材細胞壁中に何らかの物質を固定できれば、バルク効果により、寸法安定化効果が得られる。固定物質として、水に溶けにくい無機物も使いうる。したがって、不溶性不燃性無機物を木材細胞壁中に固定すれば、寸法安定性を向上させうる。

しかし、一般に、不溶性不燃性無機物をそのまま水に分散させ、この分散液からなる処理液を木材中に浸透させようとしても、木材中にはほとんど水しか浸透して行かない。これは、つぎのよう

な理由による。すなわち、木材中に浸透する際に処理液が通過するべき経路の内、最も狭い部分はビッドメンブランであるが、ここにおける空隙径が約 $0.1\mu\text{m}$ であるのに対し、分散した不溶性不燃性無機物の粒子は、普通、 $0.1\mu\text{m}$ よりかなり大きいからである。

そこで、従来の改質木材の製法においては、一般に、 Ba^{2+} あるいは Ca^{2+} カチオンを含む処理液と、 PO_4^{3-} 、 BO_3^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 OH^- 等のアニオンを含む処理液を順に木材に含浸させ、アニオンとカチオンとを反応させて不溶性不燃性無機物を木材内に生成させるようにしていた。

しかしながら、発明者らが調べたところ、つぎのようなことがわかった。 Ba^{2+} カチオンを用いた場合、 Ba^{2+} カチオンは溶解度があまり大きくないので、高濃度の処理液をつくることができない。そのため、木材内に多量に含ませることができず、不溶性不燃性無機物を木材中に多量に含ませることができないという問題があるということ。一方、 Ca^{2+} カチオンを用いた場合、 Ca^{2+} を含む不溶

性不燃性無機物は、防火性能の点が充分満足できないという問題があるということである。

(発明の目的)

この発明は前記のような問題を解決するためになされたものであって、多量の不溶性不燃性無機物を含み、しかも、可燃性が非常に優れ、防腐・防虫性および寸法安定性も充分に満足できるものを得ることのできる改質木材の製法を提供することを目的としている。

(発明の開示)

発明者らは、前記のような目的を達成するため研究を重ねた。そして、カチオンに着目して、不溶性不燃性無機物を生成しうる種々のカチオンの中から目的を達成しうるカチオンを見出そうとして検討を重ねた。その結果、Znカチオンを用いるようにすればよいということを見出し、ここに、この発明を完成した。

したがって、この発明は、混合することにより不溶性不燃性無機物を生じさせるカチオン含有処理液とアニオン含有処理液の組み合わせのうちの

一方を木材に含浸させたのち、他方を木材に含浸させることにより、木材組織内に不溶性不燃性無機物を定着させる改質木材の製法であって、前記カチオン含有処理液が少なくともZnカチオンを含むことを特徴とする改質木材の製法をその要旨としている。

以下に、この発明を詳しく説明する。

この発明に用いられる木材としては、原木丸太、製材品、スライス単板、合板等があげられ、種類は特に限定されない。木材はあらかじめ含水させておくのが好ましい。

この発明の製法では、混合することにより不溶性不燃性無機物を生じさせる第1の処理液と第2の処理液との組み合わせを用いる。第1の処理液は、カチオンを含む処理液であって、カチオンとしては、Znカチオンを必須成分として含んでいる必要がある。第2の処理液は、アニオンを含む処理液である。第1の処理液は、改質木材の性能の向上といった目的のため、Znカチオン以外に、必要に応じて、Mg、Al、CaあるいはBa

カチオン等のカチオンを1種あるいは2種以上含むようであってもよい。第2の処理液としては、たとえば、CO₃、SO₄、PO₄、BO₃あるいはOHアニオン等のアニオンのうちの1種あるいは2種以上を含むものが用いられる。第2の処理液としては、PO₄、BO₃アニオンを含むものを用いるようにするのが好ましい。前記のメカニズムによる効果が得られるからである。第1の処理液は、たとえば、Znカチオンを含む水溶性無機物（水溶性の塩）とともに、必要に応じて、Mg、Al、CaあるいはBaカチオン等のカチオンを含む水溶性無機物を水に溶解させることにより得ることができる。第2の処理液は、たとえば、CO₃、SO₄、PO₄、BO₃あるいはOHアニオン等のアニオンのうちの何れかを含む水溶性無機物を水に溶解させることにより得ることができる。水に溶解し、Znカチオンを生じさせる無機物としては、たとえば、ZnCl₂等があげられ、Mg、Al、CaあるいはBaカチオンを生じさせる無機物としては、たとえば、Mg

Cl₂、MgBr₂、MgSO₄・H₂O、Mg(NO₃)₂・6H₂O、AlCl₃、AlBr₃、Al₂(SO₄)₃、Al(NO₃)₃・9H₂O、CaCl₂、CaBr₂、Ca(NO₃)₂、BaCl₂・2H₂O、BaBr₂、Ba(NO₃)₂等があげられる。Znカチオンを生じさせる無機物としては、ZnCl₂等のハロゲンを含むものを用いるようにするとよい。木材中に残存したハロゲンにより、前記のメカニズムによる効果が期待できるからである。また、ZnCl₂を用いるようにすると、寸法安定性の向上効果も期待できる。水に溶解し、CO₃、SO₄、PO₄、BO₃あるいはOHアニオンを生じさせる無機物としては、たとえば、Na₂CO₃、(NH₄)₂CO₃、H₂SO₄、Na₂SO₄、(NH₄)₂SO₄、H₂PO₄、Na₂HPO₄、(NH₄)₂HPO₄、H₂BO₃、NaBO₃、NH₄BO₃等があげられる。第1の処理液の具体例としては、たとえば、ZnCl₂を単独で含むもの、ZnCl₂およびBaCl₂・

2H、Oを含むもの、ZnCl₂、およびCaCl₂を含むもの、ZnCl₂、およびH₂BO₃を含むもの、ZnCl₂、BaCl₂、およびH₂BO₃を含むもの等があげられる。第2の処理液の具体例としては、たとえば、(NH₄)₂HPO₄を単独で含むもの、(NH₄)₂HPO₄、およびH₂BO₃を含むもの、Na₂HPO₄、およびH₂BO₃を含むもの、(NH₄)₂HPO₄、およびNa₂B₄O₇・10H₂Oを含むもの等があげられる。

木材の処理は、第1および第2の処理液を順に木材中に含浸させて、カチオンとアニオンとを反応させることにより行う。含浸は、木材を処理液中に浸漬することにより行うとよい。しかし、これに限定されるものではない。第1および第2の処理液の含浸はどちらを先にするようであってもよい。

前記のような第1および第2の処理液により生成され、木材中に定着する不溶性不燃性無機物としては、必須成分のZnを含むものとしてリン酸

亜鉛、・・・等があげられ、第1の処理液がMg、Al、CaあるいはBaカチオンを含む場合は、たとえば、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸バリウム、リン酸アルミニウム、ホウ酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、・・・等があげられる。

なお、第1および第2の処理液に木材を浸漬して、木材中にカチオンおよびアニオンを含浸させるようにする場合は、先に含浸させる処理液の不溶性不燃性無機物の生成に関与するイオンのモル濃度を、先に含浸させる処理液の不溶性不燃性無機物の生成に関与するイオンのモル濃度の1.5倍以上とするのが好ましい。たとえば、第1の処理液のつぎに第2の処理液を含浸させる場合は、第2の処理液のアニオンのモル濃度を、第1の処理液のカチオンのモル濃度の1.5倍以上とするのが好ましく、第2の処理液のつぎに第1の処理液を含浸させる場合は、第1の処理液のカチオンのモル濃度を、第2の処理液のアニオンのモル濃度の

1.5倍以上とするのが好ましい。このようにすると、不溶性不燃性無機物の生成が主に木材中で進み、木材表面あるいは処理液中での生成が抑えられるからである。

この発明にかかる改質木材の製法は、前記のように、カチオンとしてZnカチオンを用いるようにしているので、不溶性不燃性無機物の含有量が、難燃性（防火性）の非常に優れた改質木材を得ることができる。Znカチオンは溶解度が大いので、高濃度の処理液をつくることができ、ZnCl₂が木材の難燃剤として使用することができるということからわかるように、Zn自体の防火性が高いからである。さらに、この発明にかかる改質木材の製法によれば、木材に多量の不溶性不燃性無機物を含ませることができるので、従来と同様あるいはそれ以上に優れた防蟻・防虫性および寸法安定性等を備えた改質木材を得ることも可能である。

つぎに、実施例および比較例について説明する。

(実施例1)

ブナ材の200厚ロータリー単板を、20～30 mmHgの圧力下、水中に浸漬し、24時間放置して飽水状態にした。得られた飽水木材を、第1表に示すイオン濃度で50℃の第1回処理液に24時間浸漬したのち、木材表面を水洗した。つぎに、第1表に示すイオン濃度で50℃の第2回処理液に24時間浸漬したのち、木材表面を水洗した。そして、乾燥を行って、改質木材を得た。

(実施例2～5および比較例1、2)

第1表に示されている処理液を用いるようにしたほかは、実施例1と同様にして処理を行い、改質木材を得た。

実施例1～5および比較例1、2で得られた改質木材につき、外観、不溶性不燃性無機物の含浸率、防火性（難燃性）、寸法安定性および防蟻・防虫性を調べた。結果を第1表に示す。ただし、評価基準はつぎのとおりである。外観は、改質木材（処理した木材）表面の薬剤の付着の有無を調べることとした。含浸率は、乾燥した木材の重量

に対する含浸量と比率を調べることにした。防火性は、JIS A 1321における難燃Ⅱ級を◎、難燃Ⅲ級を△とし、その間を○とした。寸法安定性は、沸水時の寸法変化の改善率（未処理は0%）を調べることにした。防腐・防虫性は腐敗および虫害に対応する重量の減少率で評価することとし、ほとんど減少のないものを◎、通常の木材の場合を×、その間を○とした。

第 1 表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
第 1 回含浸処理液 (モル濃度)	ZnCl ₂ (5.0)	ZnCl ₂ (4.0) H ₂ BO ₃ (2.0)	ZnCl ₂ (4.0) BaCl ₂ · 2H ₂ O (2.0) H ₂ BO ₃ (2.0)	ZnCl ₂ (4.5)	ZnCl ₂ (3.5) H ₂ BO ₃ (2.0)	BaCl ₂ (2.0)	CaCl ₂ (3.0)
第 2 回含浸処理液 (モル濃度)	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (9.0) H ₂ BO ₃ (3.0)	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (6.0) H ₂ BO ₃ (3.0)	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (9.5) H ₂ BO ₃ (2.0)	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (8.0) Na ₂ B ₄ O ₇ (3.0)	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (7.0) H ₂ BO ₃ (3.0) NH ₄ Br (2.0)	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (3.5) H ₂ BO ₃ (2.0)	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (3.0) H ₂ BO ₃ (2.0)
外 観	無	無	無	無	無	無	有
含浸率 (%)	7.4	6.7	8.6	7.0	8.9	5.3	5.9
防火性	○	○	○	◎~○	◎~○	○~△	△
寸法安定性 (%)	5.8	6.1	6.4	4.8	6.2	3.5	3.8
防腐・防虫性	○~◎	◎	◎	○	○~◎	○~◎	○

第1項より、実施例1～5で得られた改質木材は、いずれも、比較例1、2で得られたものに比べて、不溶性不燃性無機物の含有量が多く、防火性（難燃性）が優れ、寸法安定性の改善率も高いことがわかる。また、実施例1～5で得られた改質木材は、いずれも、外観、および防霉・防虫性が、比較例1、2で得られたものと同程度、あるいはそれ以上であったことがわかる。

〔発明の効果〕

この発明にかかる改質木材は、混合することにより不溶性不燃性無機物を生じさせるカチオン含有処理液とアニオン含有処理液の組み合わせのうち的一方を木材に含浸させたのち、他方を木材に含浸させることにより、木材組織内に不溶性不燃性無機物を定着させる改質木材の製法であって、前記カチオン含有処理液が少なくともZnカチオンを含むので、多量の不溶性不燃性無機物を含み、しかも、難燃性が非常に優れ、防霉・防虫性および寸法安定性も十分に満足できるものを得ることができる。